

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Fumiya Adachi

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: CONDUCTIVE PASTE AND GLASS
CIRCUIT STRUCTURE

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENT

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. §119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-123358	April 28, 2003

Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: M1071.1900

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: March 18, 2004

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

EAM/da

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 8 日
Date of Application:

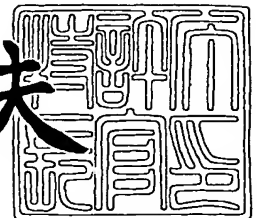
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 3 5 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 3 3 5 8]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 2 1 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 103019

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/20
H05K 1/09
H05B 3/84

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 足立 史哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性ペーストおよびガラス回路構造物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電成分と、

$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系の主成分に、副成分として NiO を 0.5～5 重量% 含有する組成を有する、ガラスフリットと、

有機ビヒクルと

を含有する、導電性ペースト。

【請求項2】 前記ガラスフリットは、60～85 重量% の Bi_2O_3 と、3～10 重量% の B_2O_3 と、2～15 重量% の SiO_2 と、3～7 重量% の Al_2O_3 と、0～15 重量% の ZnO と、0.5～5 重量% の NiO とを含有する組成を有する、請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】 前記導電成分は、銀、または銀とパラジウム、白金、金およびロジウムのうちの少なくとも1種とを含む、請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】 さらに、アルミナ、非晶質シリカおよび MoSi_2 のうちの少なくとも1種を2重量%以下含有する、請求項1ないし3のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項5】 ガラス基板と、前記ガラス基板上に形成された導体膜を含む導体回路とを備え、前記導体膜は、請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペーストを前記ガラス基板上に付与し、焼き付けることによって形成されたものである、ガラス回路構造物。

【請求項6】 自動車窓用防曇ガラスとして用いられる、請求項5に記載のガラス回路構造物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、導電性ペースト、およびそれを用いて形成された導体膜がガラス

基板上に形成された構造を有するガラス回路構造物に関するもので、特に、自動車窓用防曇ガラスにおいて用いるのに適した導電性ペーストおよびガラス回路構造物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

たとえば自動車のリアウインドウのガラスにおいて、その曇り防止または霜取り（以下、単に「曇り防止」または「防曇」と言う。）のため、ガラスに関連して加熱用導体を配置し、これを含む導体回路に電流を流すことによって加熱用導体を発熱させ、それによって、ガラスの表面温度を露点以上に保つようにすることが行なわれている。

【 0 0 0 3 】

上述の加熱用導体は、多くの場合、ガラス面上に形成された、複数本の線条および各線条の両端にそれぞれ接続されるバスバーを備えている。このような構造の加熱用導体は、通常、導電性ペーストを印刷等によってガラス面上に所定のパターンをもって付与し、焼き付けることによって形成された導体膜によって与えられる。各バスバーには、リード取り出しのための金属端子が半田付け等によって取り付けられて導体回路を構成し、金属端子間に電圧が印加されることにより、加熱用導体が発熱するようにされる。

【 0 0 0 4 】

上述の金属端子間に印加される電圧としては、定電圧電源が利用されるので、加熱用導体からの発熱量は、加熱用導体の膜厚を含む形状や比抵抗値（体積固有抵抗値）に依存する。したがって、発熱量をコントロールするために、材料面からは、種々の比抵抗を有する導体の実現が望まれる。

【 0 0 0 5 】

従来、たとえば、銀粉末、低融点ガラスフリットおよび有機ビヒクルを含む導電性ペーストにおいて、焼結を制御して、所望の抵抗値に調整するために、抵抗調整剤をさらに混合し、それによって、導体の比抵抗を調整することが行なわれている（たとえば、特許文献 1 および 2 参照）。

【 0 0 0 6 】

なお、上述の抵抗調整剤としては、たとえば、Ni、Al、Sn、Pb、Pt、Pd等の高い固有抵抗を有する金属またはその酸化物が用いられている。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-48642号公報

【特許文献2】

特開平9-92028号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のように、抵抗調整剤を用いた場合、金属端子の取付け強度を十分に高くできないことがある。その理由は、抵抗調整剤として、前述のような金属やその酸化物を導電性ペーストに添加した場合、焼成過程において、これらがガラスフリットに固溶し、ガラスの流動を妨げることにより、加熱用導体とガラス基板との間での接合力が低下するためであると考えられる。あるいは、焼結した導体膜中において、半田接合に関与しないガラス等の酸化物量が増加し、このガラス等の酸化物が導体膜の表面近傍に偏析し、これが半田濡れ性を阻害することにより、金属端子の加熱用導体に対する接合強度が低下するためであると考えられる。

【0009】

なお、上述のような問題を招く可能性のある金属または酸化物の添加量を抑えるため、導電性ペーストにおいて導電成分として含まれる銀粉末の形状や粒径、結晶化度などの性状を変えることによって、銀粉末自身を焼結性の低いものとすることも考えられる。しかしながら、このような対策を講じた場合、銀の焼結組織が粗となり、導体膜内部の凝集破壊が生じやすく、ガラス基板との接合強度がかえって低下することがある。

【0010】

そこで、この発明の目的は、導電性ペーストによって形成された導体膜の比抵抗値の調整が容易であるとともに、導体膜に取り付けられる金属端子について高い取付け強度を与えることができる、すなわち、導体膜のガラス基板に対する接

合強度および金属端子の導体膜に対する接合強度を高くすることができる、導電性ペーストを提供しようとするものである。

【0011】

この発明の他の目的は、上述した導電性ペーストを用いて形成された導体膜がガラス基板上に形成された構造を有する、ガラス回路構造物を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この発明に係る導電性ペーストは、導電成分と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、上述した技術的課題を解決するため、ガラスフリットが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系の主成分に、副成分として NiO を0.5～5重量%含有する組成を有していることを特徴としている。

【0013】

上述したガラスフリットは、好ましくは、60～85重量%の Bi_2O_3 と、3～10重量%の B_2O_3 と、2～15重量%の SiO_2 と、3～7重量%の Al_2O_3 と、0～15重量%の ZnO と、0.5～5重量%の NiO とを含有する組成を有する。

【0014】

また、前述した導電成分は、好ましくは、銀、または銀とパラジウム、白金、金およびロジウムのうちの少なくとも1種とを含む。

【0015】

この発明に係る導電性ペーストにおいて、さらに、アルミナ、非晶質シリカおよび MoSi_2 のうちの少なくとも1種を2重量%以下含有していてもよい。

【0016】

この発明は、また、ガラス基板と、ガラス基板上に形成された導体膜を含む導体回路とを備える、ガラス回路構造物にも向けられる。この発明に係るガラス回路構造物は、上述した導体膜が、この発明に係る導電性ペーストをガラス基板上に付与し、焼き付けることによって形成されたものであることを特徴としている。

。

【 0 0 1 7 】

この発明に係るガラス回路構造物は、たとえば、自動車窓用防曇ガラスとして有利に用いられる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

図 1 は、この発明に係る導電性ペーストが有利に適用され得る自動車窓用防曇ガラス 1 を図解的に示す正面図である。図 1 に示した防曇ガラス 1 は、たとえば、自動車のリアウインドウを構成する。

【 0 0 1 9 】

防曇ガラス 1 は、ガラス基板 2 と、ガラス基板 2 上に形成された加熱用導体膜 3 を含む導体回路とを備えている。加熱用導体膜 3 は、ガラス基板 2 上に形成された、複数本の線條 4 および各線條 4 の両端にそれぞれ接続されるバスバー 5 を備えている。このような構造の導体膜 3 は、この発明に係る導電性ペーストを印刷等によってガラス基板 2 上に所定のパターンをもって付与し、焼き付けることによって形成されたものである。

【 0 0 2 0 】

図 2 は、図 1 の線 I I - I I に沿う拡大断面図である。

【 0 0 2 1 】

図 2 に示すように、各バスバー 5 には、半田 6 を介して、リード端子を取り付けたりするための金属端子 7 が取り付けられている。そして、これら導体膜 3 および金属端子 7 を含む導体回路に電流を流すため、金属端子 7 間に電圧が印加されることにより、導体膜 3、特に線條 4 が発熱するように構成される。この発熱によって、防曇ガラス 1 の表面温度が露点以上に保たれ、それによって、防曇効果が発揮される。

【 0 0 2 2 】

なお、図示しないが、ガラス基板 2 上であって、バスバー 5 が形成される領域に、ガラスとセラミックとの混合物である黒色カラーセラミックからなる膜が焼き付けによって形成され、この黒色カラーセラミックからなる膜の上にバスバー

5が形成されることもある。

【0023】

上述した加熱用導体膜3を構成する導電性ペーストは、導電成分と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有している。

【0024】

上述の導電成分としては、典型的には、銀が用いられ、粉末の形態で導電性ペーストに含有される。また、導体膜の抵抗値や半田食われ性のコントロール等のために、導電成分として、銀に加えて、たとえばパラジウム、白金、金またはロジウム等の導電性金属が含まれていてもよい。これらパラジウム、白金、金およびロジウムの少なくとも1種は、銀との合金の形態で添加されたり、銀粉末とは別の粉末または有機金属の形態により添加されたりすることができる。

【0025】

導電成分としての導電性金属粉末の平均粒径は、導電性ペーストの印刷性を考慮すると、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、より望ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.1\sim 6\mu\text{m}$ である。また、導電性金属粉末は、印刷性や焼結性のより良好なコントロールのため、平均粒径の互いに異なるもの、あるいは箔状粉末などの形状の互いに異なるものを2種以上混合して用いられてもよい。

【0026】

導電性ペーストに含まれるガラスフリットは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系の主成分に、副成分として NiO を $0.5\sim 5$ 重量%含有する組成を有していることを特徴としている。

【0027】

焼成過程において、ガラスフリットに含まれるガラス成分は、本来、銀粉末等の導電性金属粉末の焼結助剤として機能するものであるが、上述した副成分としての NiO は、導電性金属粉末に対するガラスの濡れ性を低下させ、それによって、ガラスフリットに含まれるガラス成分の焼結助剤としての機能を低下させるように作用する。その結果、焼成過程において、銀等の導電成分の粒成長が抑制

され、それによって、得られた導体膜の比抵抗値が増大する。

【0028】

また、NiOの一部は、焼成過程において、銀等の導電成分の粒界中に析出し、粒界での導電性を阻害するように作用し、これによっても、得られた導体膜の比抵抗値を増大させる効果を有するものと推測される。

【0029】

これらのことから、ガラスフリットの副成分としてのNiOは、その含有量をコントロールすることにより、得られた導体膜の比抵抗値を調整することが可能になる。したがって、従来、比抵抗値の調整のために、導電性ペーストにガラスフリットとは別に添加されていた抵抗調整剤について、その必要量を低減したり、これを不要なものとしたりすることができる。そのため、抵抗調整剤の添加による悪影響、すなわち、導体膜の半田濡れ性の低下および導体膜のガラス基板に対する接合強度の低下を抑制または防止することができる。

【0030】

ガラスフリットにおける副成分としてのNiOの含有量が0.5～5重量%の範囲に選ばれるのは、0.5重量部以上含有されないと、NiOの含有による効果を得ることができず、他方、5重量%を超えると、ガラスフリットの融点上昇し、ガラス基板に対する導体膜の接合強度が低下するためである。

【0031】

なお、NiOが5重量%に近い含有量をもって含有するガラスフリットを用いた場合、融点の上昇により、ガラス基板との接合が不安定になる場合があるが、この場合には、導体膜が有する比抵抗値を損なわない程度に他の低融点ガラスフリットを配合してもよい。

【0032】

図1に示した自動車窓用防曇ガラス1は、通常、570～700℃の温度領域にて曲げ加工が施される。したがって、ガラス基板2上に塗布された導電性ペーストは、この温度領域において、そこに含まれるガラス成分が流動し、ガラス基板2との間で良好な接合状態が得られるようにしなければならない。この発明に係る導電性ペーストに含有されるガラスフリットは、このような要望を満たすこ

とができる。

【0033】

ガラスフリットは、好ましくは、60～85重量%の Bi_2O_3 と、3～10重量%の B_2O_3 と、2～15重量%の SiO_2 と、3～7重量%の Al_2O_3 と、0～15重量%の ZnO と、0.5～5重量%の NiO とを含有する組成を有している。

【0034】

上述の Bi_2O_3 は、フラックス成分として機能する。 Bi_2O_3 が60重量%より少ないと、軟化点が高くなりすぎて流動性が悪くなり、得られた導体膜の焼き付きが不十分になることがある。他方、 Bi_2O_3 が85重量%より多いと、焼き付け温度域にて結晶化しやすくなり、ガラスの流動性が低下して、ガラス基板との接合強度が低下するとともに、化学的耐久性が低下することがある。

【0035】

B_2O_3 も、フラックス成分として機能する。 B_2O_3 が3重量%より少ないと、軟化点が高くなりすぎ、他方、15重量%より多いと、化学的耐久性が低下することがある。

【0036】

SiO_2 は、網目形成成分として機能し、化学的、熱的および機械的特性を制御するように作用する。 SiO_2 が2重量%より少ないと、化学的耐久性が低下し、他方、15重量%より多いと、軟化点が高くなりすぎることがある。

【0037】

Al_2O_3 は、化学的耐久性の向上に寄与する。特に、 Bi_2O_3 を含むガラスフリットは塩水等により腐食されやすく、外部環境に対して露出した状態で用いられる導体膜において、致命的な欠陥になり得る可能性があるが、 Al_2O_3 は、特に塩化物イオンのアタックに対して強い耐久性を与えることができる。 Al_2O_3 が3重量%より少ないと、化学的耐久性を向上させる効果が乏しく、他方、7重量%より多いと、軟化点が高くなりすぎることがある。

【0038】

ZnO は、フラックス成分として機能するもので、必要に応じて含有される。

ZnOが15重量%より多いと、化学的耐久性を低下させることがある。

【0039】

この発明に係る導電性ペーストに含有される有機ビヒクルは、上述したような導電成分およびガラスフリットといった無機成分をペースト化するためのものである。この有機ビヒクルとしては、導電性ペーストに対して印刷性を付与し得る有機質樹脂であればよく、一般に市販されかつ入手しやすい、エチルセロース樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂などを、 α -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテートなどの溶剤に溶解したものが好適に用いられる。

【0040】

また、導電性ペーストには、必要に応じて、アルミナ、非晶質シリカおよびMoSi₂のうちの少なくとも1種が添加されてもよい。これらアルミナ、非晶質シリカおよびMoSi₂は、導体膜の初期特性および信頼性の安定化に寄与し、Bi₂O₃を含むガラスに高い信頼性を与えることができ、得られた導体膜において、長期にわたって安定性を確保することができる。

【0041】

特に、アルミナは、Bi₂O₃を含むガラスの安定化に対して効果を示す。Bi₂O₃を含むガラスは、ハロゲン化物、特に塩化物と反応することによって、塩を形成し、これによって、ガラスが破壊されることがあり、その結果、導体膜のガラス基板に対する接合強度が経時変化する可能性があるが、アルミナを添加することによって、安定性を飛躍的に向上させることができる。

【0042】

また、非晶質シリカは、意匠上重要となる導体膜裏面側での発色性の向上に寄与する。

【0043】

また、MoSi₂は、ガラスと反応して固溶体を形成し、ガラスの流動性を低下させるとともに、ガラス基板との濡れ性を向上させることができる。そのため、導電性ペースト中のガラス成分を、焼き付け工程において、導体膜とガラス基板との界面に偏析させて、導体膜表面へのガラス成分の浮きを低減し、したがって、半田付け性を向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

なお、上述したアルミナ、非晶質シリカおよび MoSi_2 は、これらを過剰に添加すると、ガラスの流動性を著しく低下させ、焼結不足の原因となるため、添加量は2重量%以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

次に、この発明に係る導電性ペーストによって得られる効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【 0 0 4 6 】

【実験例】

1. 導電性ペーストの評価項目

自動車リアウインドウ用の加熱用導体膜の形成のための導電性ペーストについて必須の評価項目であるとされる、体積固有抵抗値、接合強度および半田濡れ性の3項目について、以下の方法によって評価した。なお、評価された導電性ペーストは、少なくとも銀粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを混合し、3本ロールミルによって分散処理することによって作製されたものである。

【 0 0 4 7 】

(1) 体積固有抵抗値

ライン長 L が200mmであり、ライン幅 W が0.4mmである比抵抗測定用パターンを用い、導電性ペーストをスライドガラス基板（ソーダライムガラス、260mm×760mm×1.4mm t）に印刷し、次いで、最高温度600℃で1分間保持する焼成工程を実施し、導電性ペーストの焼き付けによる導体膜を形成した。

【 0 0 4 8 】

次に、導体膜のライン抵抗値と膜厚とを測定した。なお、ライン抵抗値は、抵抗測定装置として「マルチメータ」（HEWLETT PACKARD社製）を用いて測定した。また、膜厚は、膜厚測定装置として、接触式膜厚測定計「Surfcom」（東京精密社製）を用いて測定した。

【 0 0 4 9 】

次に、上述のようにして測定されたライン抵抗値と膜厚の各値を、次式に代入

することにより、体積固有抵抗値 ρ を算出した。

【 0 0 5 0 】

$$\rho \text{ (} \mu \Omega \cdot \text{cm)} = [\text{膜厚 (} \mu \text{m)} \times \text{ライン抵抗値 (} \Omega \text{)} \times W \text{ (0.4 mm)} \\ \text{ / L (200 mm)}] \times 100$$

なお、上記式に代入されるライン抵抗値および膜厚の各値については、各試料毎に 5 回測定して得られた測定値の平均値を用いた。

【 0 0 5 1 】

(2) 接合強度

2 mm□のパターンを用い、導電性ペーストをスライドガラス基板（ソーダライムガラス、260 mm×760 mm×1.4 mm t）に印刷し、次いで、最高温度 600℃で 1 分間保持する焼成工程を実施し、導体膜を形成した。

【 0 0 5 2 】

次に、導体膜が形成されたスライドガラス基板を、150℃の温度に加熱されたプレート上に置き、導体膜上にリード端子を半田付けした。ここで、リード端子としては、直径が 0.6 mm の L 字型の半田引き銅線を用いた。また、半田としては、Sn-Pb-Ag 系の半田を用い、フラックスとしては、ロジンをイソプロピルアルコールに溶解したフラックスを用いた。

【 0 0 5 3 】

次に、引っ張り試験機として「オートグラフ」（島津製作所製）を用いて、リード端子を引っ張りながら、スライドガラス基板から導体膜が剥離する時点での強度を、接合強度として求めた。なお、この接合強度は、10 N 以上であることが実用上必要とされている。

【 0 0 5 4 】

(3) 半田濡れ性

直径 5 mm の円形のパターンを用いて、導電性ペーストをスライドガラス（ソーダライムガラス、260 mm×760 mm×1.4 mm t）に印刷し、150℃の温度で乾燥させた後、最高温度 600℃で 1 分間保持する焼成工程を実施して、導体膜を形成した。

【 0 0 5 5 】

次に、導体膜の表面をフラックスによって清浄化した後、Sn-Pb-Ag系の半田槽内に2～3秒間ディップ処理した。

【0056】

そして、このディップ処理後の導体膜の表面を目視にて観察し、半田濡れ性についての良否を判定した。この判定基準は、導体膜の表面での半田の被覆面積率が90%以上であれば「良好」とし、90%未満であれば「不良」とした。

【0057】

2. ガラスフリットの準備

出発原料として、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NiO および ZnO を用意し、これらを、表1および表2に示した組成比率が得られるように配合し、アルミナるつぼに入れて1200℃の温度で熔融させた後、急冷してガラス化した。その後、得られたガラスを、ジルコニアボールを用いて粉碎して、各試料に係るガラスフリットを得た。

【0058】

なお、表1には、 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 系の主成分を有するガラスフリット(Bi系ガラスフリット)についての試料A～Eが示され、表2には、 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO 系の主成分を有するガラスフリット(Bi-Zn系ガラスフリット)についての試料F～Jが示されている。

【0059】

【表1】

	Bi系ガラスフリット				
	A	B	C	D	E
Bi_2O_3 (重量%)	83	82	82	82	81
SiO_2 (重量%)	2	2	2	2	2
B_2O_3 (重量%)	8	9	7	6	7
Al_2O_3 (重量%)	7	6.5	6	5	3
NiO (重量%)	0	0.5	3	5	7

【0060】

【表 2】

	Bi-Zn系ガラスフリット				
	F	G	H	I	J
Bi ₂ O ₃ (重量%)	60	63	64	65	66
SiO ₂ (重量%)	13	12.5	12	10	8
B ₂ O ₃ (重量%)	8	6	4	3	3
Al ₂ O ₃ (重量%)	4	3	3	3	2
ZnO (重量%)	15	15	14	14	14
NiO (重量%)	0	0.5	3	5	7

【0061】

3. 実験例 1

実験例 1 では、ガラスフリットに副成分として含有される NiO による導体膜の抵抗値調整効果を確認するため、ガラスフリット中の NiO 含有量と導体膜の体積固有抵抗値との関係を調査した。

【0062】

試料となる導電性ペーストは、銀粉末を 75 重量%、ガラスフリットを 5 重量%、および有機ビヒクルを 20 重量%それぞれ含有する組成を有するものとした。銀粉末としては、平均粒径 1 ~ 2 μ m の球状粉を用いた。ガラスフリットとしては、表 1 に示した Bi 系ガラスフリット A ~ E および表 2 に示した Bi-Zn 系ガラスフリット F ~ J をそれぞれ用いた。また、有機ビヒクルとしては、テルピネオールにセルロース樹脂を 8 重量%溶解させたものを用いた。

【0063】

図 3 に、ガラスフリット中の NiO 含有量と導体膜の体積固有抵抗値との関係が示されている。

【0064】

図 3 から、Bi 系ガラスフリットおよび Bi-Zn 系ガラスフリットのいずれであっても、その中の NiO の含有量が増加するに従って、導体膜の体積固有抵抗値が上昇することがわかる。また、NiO の含有量が 0.5 重量%の試料によれば、NiO の含有量が 0 重量%である試料に比べて、10%程度の体積固有抵

抗値の上昇が認められ、NiOの添加による効果を明瞭に確認できる添加量の下限は0.5重量%であると判断することができる。

【0065】

また、NiOの含有量が5重量%であれば、防曇ガラスに形成される加熱用導体膜に求められる体積固有抵抗値の高抵抗領域(12~13 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)をカバーできることがわかる。

【0066】

4. 実験例2

実験例2では、自動車リアウインドウ用防曇ガラスに形成される加熱用導体膜に求められる体積固有抵抗値範囲のうち、高抵抗側の特性を得るために、導電性ペーストの組成を種々に変更して得られた各導体膜について、体積固有抵抗値、接合強度および半田濡れ性をそれぞれ求めた。

【0067】

試料となる導電性ペーストとして、表3に示す各組成を有するものを作製した。ここで、ガラスフリットとしては、表1および表2に示すように、NiOを含まないガラスフリットAおよびFならびにNiOを3~7重量%含有するガラスフリットC~EおよびH~Jをそれぞれ用いた。また、いくつかの試料については、表3に示すように、導電性ペーストにアルミナを添加した。

【0068】

【表 3】

試料 番号	銀粉末 (重量%)	ガラスフリット		アルミナ (重量%)	有機ビヒクル (重量%)
		種類	(重量%)		
1	75	A	5	—	20
2	75	A	5	2	18
3	75	A	5	3	17
4	75	C	5	—	20
5	75	D	5	—	20
6	75	E	5	—	20
7	75	F	5	—	20
8	75	F	5	2	18
9	75	F	5	3	17
10	75	H	5	—	20
11	75	I	5	—	20
12	75	J	5	—	20

【0069】

表 3 に示した組成を有する導電性ペーストを用いて得られた導体膜について評価された体積固有抵抗値、接合強度および半田濡れ性が表 4 に示されている。

【0070】

【表 4】

試料 番号	体積固有抵抗値 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	接合強度 (N)	半田濡れ性
1	3.2	25	良好
2	5.8	23	良好
3	12.2	6	不良
4	11.0	26	良好
5	12.1	25	良好
6	19.3	8	良好
7	5.1	26	良好
8	7.8	25	良好
9	14.2	8	不良
10	12.2	25	良好
11	15.1	28	良好
12	24.5	9	良好

【0071】

表3に示すように、NiOを含有していないBi系ガラスフリットAを用いて導電性ペーストが作製された試料1～3の間での比較、ならびにNiOを含有していないBi-Zn系ガラスフリットFを用いて導電性ペーストが作製された試料7～9の間での比較をそれぞれ行なうと、試料3および9においてのみ、表4に示すように、 $12\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の体積固有抵抗値が得られている。しかしながら、これら試料3および9では、表3に示すように、導電性ペーストにアルミナが3重量%というように比較的多量に添加される必要がある。その結果、表4に示すように、試料3および9では、接合強度が著しく低下し、半田濡れ性が阻害されている。

【0072】

これらに対して、表3に示すように、NiOを3～5重量%含有するガラスフリットC、D、HおよびIを用いて導電性ペーストが作製された試料4、5、10および11によれば、表4に示すように、体積固有抵抗値を比較的高くしながら、十分な接合強度および半田濡れ性を与えることができる。

【0073】

また、表3に示すように、NiOが5重量%を超える7重量%含有するガラスフリットEおよびJを用いて導電性ペーストが作製された試料6および12では、表4に示すように、高い体積固有抵抗値および良好な半田濡れ性を示すが、接合強度が著しく低下している。これは、ガラスフリットの軟化点が高くなり、そのため、スライドガラス基板と導体膜との接合力が低下したためであると考えられる。

【0074】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る導電性ペーストによれば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系の主成分を有するガラスフリットが、副成分としてNiOを0.5～5重量%含有しているので、このNiOの含有量をコントロールすることにより、この導電性ペーストを焼き付けることによって得られた導体膜の比抵抗値（体積固有抵抗値）を調整することが可能になる。

【0075】

また、比抵抗値の比較的高い導体膜を得るためには、従来、ガラスフリットとは別に抵抗調整剤を添加することが行なわれていたが、このような抵抗調整剤の必要量を低減したり、これを不要なものとしたりすることができる。そのため、抵抗調整剤による悪影響を低減または回避することができ、得られた導体膜において、良好な半田濡れ性およびガラス基板に対する高い接合強度を得ることができる。その結果、この発明に係る導電性ペーストが、ガラス基板上に導体膜を形成するために用いられたとき、導体膜に半田付けされる金属端子の取付け強度を高めることができる。

【0076】

このようなことから、この発明に係る導電性ペーストを用いて構成された上述のようなガラス回路構造物は、自動車窓用防曇ガラスとして有利に用いることができる。

【0077】

この発明に係る導電性ペーストにおいて、ガラスフリットが、60～85重量%の Bi_2O_3 と、3～10重量%の B_2O_3 と、2～15重量%の SiO_2 と、3～7重量%の Al_2O_3 と、0～15重量%の ZnO と、0.5～5重量%の NiO とを含有する組成を有するようにされると、上述した効果がより確実に発揮されるとともに、得られた導体膜の化学的耐久性をより向上させることができる。

【0078】

この発明に係る導電性ペーストにおいて、アルミナ、非晶質シリカおよび MoSi_2 のうちの少なくとも1種を2重量%以下含有するようにされると、これを焼き付けて得られた導体膜の初期特性および信頼性に関して、より安定化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明に係る導電性ペーストが有利に適用され得る自動車窓用防曇ガラス1を図解的に示す正面図である。

【図2】

図1の線I I - I Iに沿う拡大断面図である。

【図3】

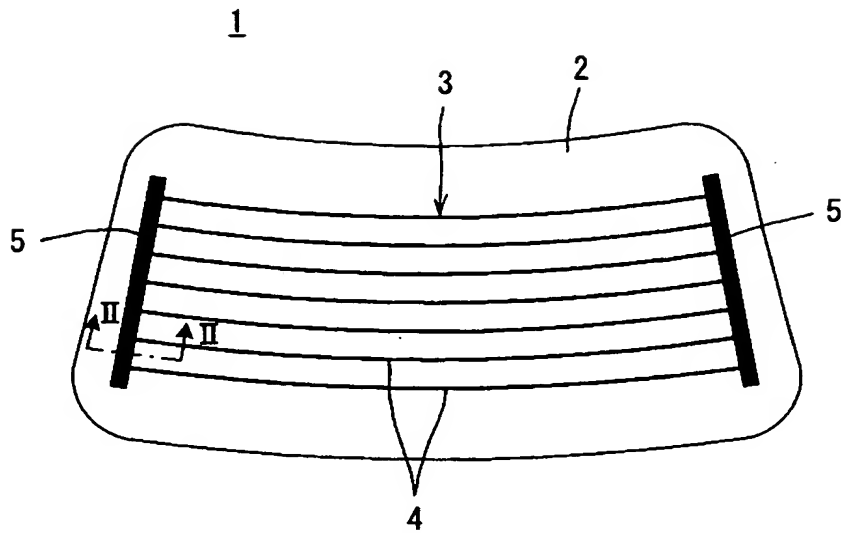
この発明に従って実施された実験例1において求められた、ガラスフリット中の NiO 含有量と導体膜の体積固有抵抗値との関係を示す図である。

【符号の説明】

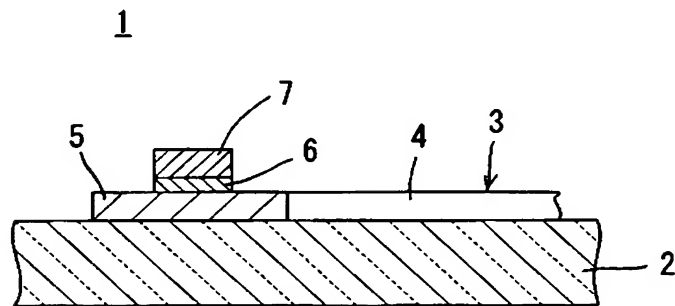
- 1 自動車窓用防曇ガラス
- 2 ガラス基板
- 3 加熱用導体膜
- 4 線条
- 5 バスバー
- 6 半田
- 7 金属端子

【書類名】 図面

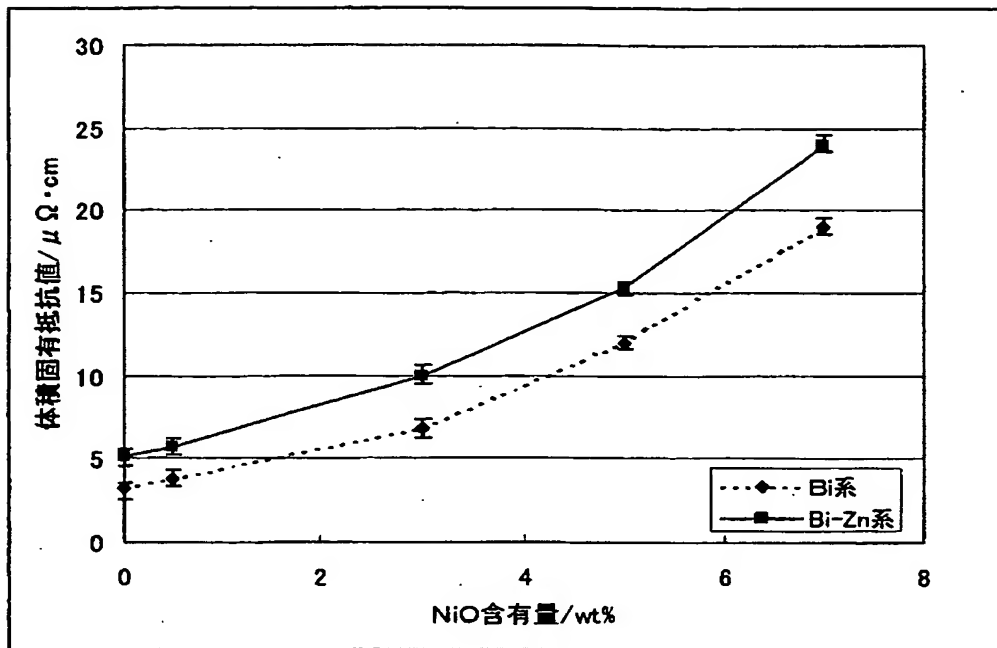
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比抵抗値を調整することが可能であり、ガラス基板に対する接合強度が高くかつ金属端子の取付け強度が高い、導体膜を形成することができる、導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 銀等の導電成分と、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系の主成分に、副成分として NiO を0.5～5重量%含有する組成を有する、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有する、導電性ペースト。この導電性ペーストをガラス基板2上に付与し、焼き付けることによって加熱用導体膜3を形成して得られたガラス回路構造物は、自動車窓用防曇ガラス1として有利に用いられる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 2 3 3 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
氏 名	株式会社村田製作所